











**COMPOSITION A BASE D'UN SOL ORGANIQUE D'OXYDE TETRAVALENT,
ET D'UN COMPOSE ORGANIQUE D'ALCALIN OU D'ALCALINO-TERREUX,
SON UTILISATION COMME ADDITIF DE COMPOSES HYDROCARBONES****Publication number:** FR2768155 (A1)**Publication date:** 1999-03-12**Inventor(s):** BIRCHEM THIERRY; BLANCHARD GILBERT**Applicant(s):** RHONE POULENC CHIMIE [FR]**Classification:****- international:** C10L1/18; C10L1/10; C10L1/12; C10L1/188; C10L10/02;
C10L10/06; C10L10/14; C10L1/16; C10L1/20; C10L1/24;
C10L1/26; C10L1/30; C10L1/10; C10L10/00; C10L10/14;
(IPC1-7): C10L1/14; C10L10/06**- European:** C10L1/10; C10L10/06**Application number:** FR19970011388 19970911**Priority number(s):** FR19970011388 19970911**Also published as:** FR2768155 (B1) NO20001237 (A) JP2001515946 (T) HU0004601 (A2) WO9913026 (A1)

more >>

Cited documents: EP0671205 (A2) GB2248068 (A) EP0426978 (A1) WO9634074 (A1) WO9609463 (A1)

more >>

Abstract of FR 2768155 (A1)

The invention concerns a composition comprising an organic sol of particles of at least one tetravalent metal oxide, and at least an organic compound of at least one alkaline-earth. The composition may further contain at least an organic compound of at least an alkaline. The tetravalent metal is more particularly cerium. The invention also concerns the use of said composition as additive of hydrocarbon compounds.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 768 155

(21) N° d'enregistrement national : 97 11388

(51) Int Cl⁶ : C 10 L 1/14, C 10 L 10/06

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 11.09.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.03.99 Bulletin 99/10.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : BIRCHEM THIERRY et BLANCHARD
GILBERT.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) COMPOSITION A BASE D'UN SOL ORGANIQUE D'OXYDE TETRAVALENT, ET D'UN COMPOSE ORGANIQUE
D'ALCALIN OU D'ALCALINO-TERREUX, SON UTILISATION COMME ADDITIF DE COMPOSES
HYDROCARBONES.

(57) La présente invention a pour objet une composition à
base d'un composé organique d'alcalin ou d'alcalino-ter-
reux et d'un sol organique d'un oxyde de métal tétravalent.
Ce sol peut comprendre, outre les particules d'oxyde,
un système d'acide amphiphile, et un diluant.

Ce sol peut être défini en ce que lesdites particules ont
un d_{90} au plus égal à 200 nanomètres et en ce qu'il présente
au moins une des caractéristiques suivantes :

- les dites particules d'oxyde de métal tétravalent sont
sous forme d'agglomérats de cristallites, avantageusement
de bioxyde de cérium, cristallites dont le d_{90} , avantageuse-
ment le d_{90} , mesuré par comptage photométrique (micros-
copie électronique par transmission à haute résolution) est
aux plus égal à 5 nanomètres, quatre-vingt-dix pour cent (en
masse) des agglomérats comportant de 1 à 5, de préféren-
ce 1 à 3 cristallites,

- ledit système d'acide amphiphile comporte au moins un
acide de 10 à 50 atomes de carbone, présentant au moins
une ramification en alpha, bêta, gamma ou delta de l'atome
porteur de l'hydrogène acide.

Application à la protection de l'environnement.

FR 2 768 155 - A1



COMPOSITION A BASE D'UN SOL ORGANIQUE D'OXYDE TETRAVALENT
ET D'UN COMPOSE ORGANIQUE D'ALCALIN OU D'ALCALINO-TERREUX,
SON UTILISATION COMME ADDITIF DE COMPOSES HYDROCARBONES

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention a pour objet une composition à base d'un composé organique d'alcalin ou d'alcalino-terreux et d'un sol d'oxyde tétravalent, et notamment de
10 cérium.

La présente invention a également pour objet un procédé d'utilisation de ces compositions.

On sait que lors de la combustion du gazole dans le moteur Diesel, les produits carbonés ont tendance à former des suies, qui sont réputées nocives tant pour
15 l'environnement que pour la santé. Il est recherché depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées, qu'on désignera dans la suite de la description sous l'expression de "suies".

Cette recherche est concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et de gaz réputés toxiques et mutagènes, tels que
20 les oxydes d'azote.

De très nombreuses solutions ont été proposées pour réduire ces émissions carbonées.

Toutefois, on s'oriente de plus en plus vers l'adaptation dans les circuits d'échappement d'un filtre susceptible d'arrêter la totalité, ou une très forte proportion (au
25 moins 80 % en masse) des particules carbonées engendrées par la combustion des divers combustibles.

Cette technique est toutefois limitée par la capacité de stockage du filtre, qu'il faut soit vider, soit en brûler les suies contenues. Cette opération dite de régénération est extrêmement coûteuse à prévoir et à mettre en oeuvre. Une des solutions les plus
30 couramment proposées est la combustion de ces suies, combustion qui est provoquée de manière intermittente soit par un chauffage électrique, soit par l'utilisation d'un combustible allumeur fossile.

Cette technique présente toutefois de nombreux inconvénients, dont le moindre n'est pas le risque de choc thermique conduisant à une fracture ou une fissuration du
35 filtre céramique, ou une fusion du filtre métallique.

Une solution qui serait satisfaisante consiste à introduire dans les suies des catalyseurs qui permettent une auto-inflammation fréquente des suies collectées dans le filtre. Pour cela, il faut que ces suies présentent une température d'auto-inflammation

suffisamment basse pour être fréquemment atteinte pendant une marche normale du moteur.

On s'est aperçu que le cérium pouvait constituer un bon élément pour réduire la température d'auto-inflammation des suies. Toutefois, le besoin s'est fait sentir de
5 disposer d'un produit qui, après introduction dans un gazole, puis après combustion, donne une bonne auto-inflammation des suies à une température encore plus basse.

Dans ce but, la composition de l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend un sol organique de particules d'oxyde de métal tétravalent et un composé organique d'un alcalin et/ou d'un alcalino terreux.

10 Le procédé de préparation de la composition précitée est caractérisé par le fait que l'on mélange un composé organique d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux avec le sol organique.

Le métal tétravalent est plus particulièrement le cérium. Plus particulièrement, l'alcalino terreux est le strontium ou le calcium et l'alcalin le sodium ou le potassium.

15 Généralement, la proportion atomique métal tétravalent/ somme des éléments alcalin, alcalino-terreux et métal tétravalent est d'au moins 50%, plus particulièrement d'au moins 70%.

Le composé organique d'alcalin ou d'alcalino terreux est un complexe organo-métallique du type de celui décrit dans la demande de brevet WO 96/34074 dont
20 l'enseignement à ce sujet est incorporé ici. Il peut s'agir tout particulièrement du complexe défini dans cette demande WO 96/34074 par la formule $M(R)_m.nL$ dans laquelle M est l'alcalin ou l'alcalino-terreux, R est le résidu d'un composé organique de formule RH dans laquelle H représente un atome d'hydrogène actif réactif avec le métal M et attaché soit à un hétéro atome choisi parmi O, S et N dans le groupe organique R, ou à un atome de carbone, cet hétéro atome ou cet atome de carbone étant situé dans
25 le groupe organique R près d'un groupe électro attracteur, par exemple un hétéro atome ou un groupe consistant en ou contenant O, S ou N, ou un cycle aromatique, par exemple phényle, n est un nombre indiquant le nombre de molécules organiques électro-donneurs (bases de Lewis) formant des liaisons datives avec le cation métal dans le complexe, habituellement jusqu'à 5 en nombre, plus particulièrement un nombre entier de 1 à 4 et L est un ou plusieurs ligands électro-donneurs (bases de Lewis). R peut comprendre un ou plusieurs groupes fonctionnels capables d'agir comme ligand organique électro-donneur. L'ensemble de l'enseignement de WO 96/34074 concernant le complexe de formule ci-dessus est incorporé ici par référence.

35 Selon un mode de réalisation particulier, le sol précité comporte des particules d'oxyde de métal tétravalent, un système acide amphiphile et un diluant et il est en outre caractérisé par le fait que lesdites particules ont un dgg au plus égal à 200 nanomètres et il présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- les dites particules d'oxyde de métal tétravalent sont sous forme d'agglomérats de cristallites, avantageusement de bioxyde de cérium, cristallites dont le d_{90} , avantageusement le d_{90} , mesuré par comptage photométrique (microscopie électronique par transmission à haute résolution) est aux plus égal à 5 nanomètres, quatre-vingt-dix pour cent (en masse) des agglomérats comportant de 1 à 5, de préférence 1 à 3 cristallites.
- ledit système d'acide amphiphile comporte au moins un acide de 10 à 50 atomes de carbone, présentant au moins une ramification en alpha, bêta, gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide.

10

Les caractéristiques du sol de ce mode de réalisation particulier vont être développées ci-dessous.

Il convient de préciser dès à présent que les sols les plus performants sont ceux qui répondent à l'une des conditions et au moins partiellement à l'autre condition.

15

Selon la mise en oeuvre correspondant au premier terme de l'alternative, il est possible d'être moins restrictif sur les acides amphiphiles à condition d'être plus restrictifs sur les conditions de granulométrie. Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type d_n où n est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que $n\%$ (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à la dite taille.

20

Ces conditions plus contraignantes et la manière d'y répondre sont exposée ci après.

25

Avantageusement 50% (valeur statistique) au moins en masse des agglomérats sont monocristallins, c'est à dire qu'ils ne sont constitués que d'un seul cristallite (ou du moins apparaissent n'être constitués que d'un seul cristallite lorsque l'on examine le sol par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution).

30

En outre on peut, en jouant sur la technique et les conditions d'hydrolyse, faire en sorte que 80 %, de préférence 90% en masse des cristallites soient de taille inférieure à une valeur choisie à l'avance dans l'intervalle 2 à 5 nanomètres de préférence 3 à 4 nanomètres.

Avantageusement le rapport molaire entre le dit acide amphiphile et les éléments métalliques du sol est au plus égal à 0,5 ; avantageusement à 0,4 ; de préférence à 0,3. Ici le rapport molaire doit être pris dans l'acceptation d'un rapport molaire fonctionnel, (c'est à dire que l'on compte comme mole d'acide amphiphile, le nombre de mole multiplié par le nombre n de fonctions acides utiles). Plus précisément le nombre

35

d'équivalents d'acide représente le nombre de molécules d'acide lorsque l'acide utilisé est monofonctionnel, et il faut doubler ou tripler ce nombre, dans le cas de diacides ou triacides et, plus généralement, le multiplier par le nombre de fonctions acide dans le cas d'un polyacide.

- 5 Il est souhaitable que, dans le sol, la teneur en cérium III résiduel par rapport au cérium IV soit aussi faible que possible, en général inférieure à 1,5 %, avantageusement au plus égale à 1 % de préférence à 1/2 %.

- Avantageusement le sol présente une concentration telle que la teneur en bioxyde de cérium (avec son cortège d'impuretés) contenu soit comprise entre 20 et 60 %, de
10 préférence 30 à 50 % en masse.

La viscosité du sol est déterminée par le temps d'écoulement du sol, ce temps est avantageusement au plus d'une demi minute.

- Ainsi le cérium, éventuellement avec ses impuretés, est essentiellement sous forme d'agglomérats d'oxyde métallique, bioxyde éventuellement hydraté, lequel
15 agglomérat d'oxyde(s) est rendu liposoluble au moyen d'un acide organique amphiphile.

Les impuretés du cérium pouvant l'accompagner dans le sol, sont des espèces provenant de la co-hydrolyse de cations métalliques à caractère acide accompagnant usuellement le cérium (tel que autres terres rares, actinides....).

- Par cation métallique à caractère acide, on désigne un cation métallique, le plus
20 souvent correspondant à l'état d'oxydation le plus élevé de l'élément métallique en question, et dont l'hydroxyde précipite à des faibles valeurs de pH de préférence à un pH inférieur à 4. L'état d'oxydation est le plus souvent IV. A titre de cations acide, on peut citer : le cérium avec le cortège d'impuretés usuel dans les minerais ou produit recyclés. Dans ces mélanges bruts, pour qu'ils soient utilisables, les impuretés du
25 cérium représentent au plus 1/10, avantageusement 1/20, de préférence 1/50 des cations précipitables.

Ces limitations sont des limitations du procédé mais à l'intérieur de la zone préférée on peut choisir tout degré de pureté.

- Un procédé de préparation d'une dispersion colloïdale d'un composé du cérium IV
30 et éventuellement d'un cation métallique à caractère acide en milieu organique va maintenant être décrit. Ce procédé comporte les étapes suivantes consistant :

- a) à soumettre une phase aqueuse cérifère à une opération d'hydrolyse de manière à précipiter un bioxyde de cérium (lato sensu) ;
b) mettre en contact, simultanément ou consécutivement, une suspension de
35 bioxyde de cérium issue de l'étape (a) avec une phase organique comprenant un acide organique et de préférence un composé ou un mélange organique jouant le rôle de solvant ;

c) puis à récupérer la phase organique.

Laquelle phase constitue un sol.

5 Avantageusement , on peut procéder entre l'étape a) et l'étape b) à une séparation des particules solides d'avec les eaux-mères, éventuellement à un séchage de préférence par atomisation, puis à repulper les particules solides en phase aqueuse laquelle sera alors soumise à l'étape b). Le repulpage est mené de manière que la teneur en bioxyde de cérium dans la phase aqueuse soit comprise ente 100 et 400 g/l.

10 Le procédé de synthèse des compositions selon l'invention va maintenant être développé plus en détail.

 Selon une mise en oeuvre avantageuse de la présente invention, ce séchage est réalisé par atomisation, c'est à dire par pulvérisation du mélange de sols dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme
15 d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions Gerge Godwin - London).

 On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-
20 séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires
25 hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes, du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ)
30 des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'improbables risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds. Il convient ici de noter que ce traitement d'atomisation permet d'améliorer significativement l'aptitude d'un sol thermohydrolysé à "basse" température à former des sols stables et même lorsque la température des gaz est au moins égale à 200°C (2
35 chiffres significatifs), de préférence entre 200 et 300°C, d'obtenir des résultats similaires à ceux qui sont obtenus par une thermohydrolyse à "haute" température (150°C) et donc des sols selon la présente invention qui soient optimaux.

La température de l'atmosphère de séchage peut varier dans de larges limites, et elle dépend notamment du temps de séjour moyen que l'on désire ou que l'on peut imposer au produit atomisé une fois dans ladite atmosphère. D'une manière générale, les conditions du séchage (températures et/ou temps de séjour) sont déterminées classiquement de manière à au moins obtenir une élimination totale ou quasi totale de l'eau résiduelle contenu dans le produit, c'est à dire, globalement, jusqu'à l'obtention d'un poids constant pour ce dernier.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacaux par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le carbonate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première de choix.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle n1 représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation ; n2 représente le nombre, de moles d'ions OH⁻ effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV ; et n3 représente le nombre total de moles d'ions OH⁻ apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en

oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($r=4$). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

5 Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention (étape (a)), à son chauffage.

La température à laquelle est menée le traitement thermique (a), aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 80 et 350°C , de préférence entre 90 et 200°C .

10 Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant sensiblement à la température du traitement thermique.

Lorsque, comme cela est préféré, la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux (sous pression ordinaire) du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 120, plus souvent entre 150 et 350°C , on conduit alors l'opération dans une enceinte close. On introduit le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans cette enceinte (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultent alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 200 Bar ($2 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 150 Bar ($1,5 \cdot 10^7$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

25 Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

30 A l'issue de l'étape (a) de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple, élutriation, filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

35 On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, une étape de chauffage/précipitation telle que ci-dessus définie, en mettant alors en oeuvre par exemple des cycles de traitements thermiques.

A titre indicatif, on peut utiliser comme solution de départ à la thermolyse des solutions de cérium IV, en général de nitrate, répondant aux caractéristiques suivantes :

Caractéristiques	Possible	Zone Avantageuse	Préférée
Teneur en cérium	de 1g/l à la limite de solubilité	entre 40 et 120g/l	entre 60 et 100g/l
Acidité		r au plus égal à 1	r compris entre 0,5 et -0,5
Contre ion du cérium	tout anion faiblement complexant	anion oxygéné et non complexant	nitrate

5

La caractéristique de l'étape (b) du procédé de l'invention est d'obtenir un sol organique, expression qui désigne la dispersion du bioxyde de cérium, éventuellement impur (ci-après le bioxyde de cérium sera parfois désigné par le composé du cation M^{n+}), en milieu organique, par transfert dudit bioxyde de cérium en phase organique, à partir d'une phase aqueuse constituée par le composé cérique qui se trouve sous forme colloïdale dans un sol aqueux.

10

On désigne par sol aqueux, la dispersion colloïdale du composé du cation M^{n+} en milieu aqueux qui constitue la matière première de base du procédé de l'invention.

15

Afin de conduire de manière satisfaisante le procédé de l'invention, il est souhaitable que le sol aqueux de départ satisfasse aux exigences suivantes :

- le taux de métal sous forme d'oxyde (lato sensu) colloïdale doit être très aussi élevé, avantageusement 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 % et en règle générale aussi élevé que possible

20

- la concentration du sol aqueux en oxyde (lato sensu) colloïdale doit être suffisante et se situer de préférence entre 0,1 et 3 moles/litre,

- le sol aqueux doit présenter de bonnes propriétés de stabilité thermique et ne pas flocculer à la température de réaction qui est supérieure à 60°C et varie le plus souvent entre 80 et l'ébullition (variable selon la pression).

25

Le milieu liquide organique utilisé dans le procédé de l'invention peut être un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique inerte où leur mélange tel que par exemple des essences minérales où de pétrole, éthers minéraux où de pétrole pouvant contenir également des composantes aromatiques. Les exemples comprennent l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et les naphthènes liquides. Les solvants aromatiques tels que le benzène,

30 -

le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes conviennent également ainsi que les coupes pétrolières du type Solvesso (marque déposée par la Société EXXON) notamment le Solvesso 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl et triméthylbenzène et le Solvesso 150 qui renferme un mélange d'alcoylbenzènes en particulier de diméthyléthylbenzène et de tétraméthylbenzène.

On peut mettre en oeuvre également des hydrocarbures chlorés tels que le chloro- ou dichlorobenzène et le chlorotoluène aussi bien que des éthers aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle et les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthylisobutylocétone, la diisobutylocétone, l'oxyde de mésityle.

Les esters peuvent être envisagés, mais ils présentent l'inconvénient de risquer d'être hydrolysés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés ceux issus des acides cités dans la présente demande avec des alcools en C1 à C8 et notamment les palmitates d'alcool secondaire tel l'isopropanol.

On choisira le liquide organique ou système solvant en tenant compte de l'acide organique solubilisant utilisé, de la température de chauffage et de l'application finale de la solution ou dispersion colloïdale. Dans certains cas, il est préférable d'employer un mélange de solvants. La quantité de liquide ou solvant détermine évidemment la concentration finale. Il est plus économique et plus commode de préparer des dispersions plus concentrées qui pourront être diluées plus tard, lors de leur emploi.

C'est pour cette raison que la quantité de solvant n'est pas critique. Il peut être avantageux d'ajouter dans la phase organique un agent promoteur dont la fonction est d'accélérer le transfert des colloïdes de la phase aqueuse à la phase organique et d'améliorer la stabilité des sols organiques obtenus. A titre d'agents promoteurs, on peut utiliser les composés à fonction alcool et tout particulièrement des alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

Comme exemples spécifiques, on peut citer l'éthyl-2 hexanol, le décanol, le dodécanol ou un mélange d'entre eux.

La proportion dudit agent dans la phase organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

Toutefois une proportion comprise entre 2 et 15 % en poids convient généralement bien.

Si le champ des acides utilisables est très vaste, le nombre total de carbone dans la molécule pour obtenir une bonne dissolution, est toutefois un peu plus contraignant. Le nombre total (moyen si l'acide utilisé est un mélange) de carbone des acides est avantageusement supérieur à 6 de préférence à 10, il est également souhaitable qu'il soit inférieur à environ 60.

Si l'on désire des concentrations élevée en cérium, ou équivalent il est souhaitable de choisir des acides aussi court que possible.

Ces acides peuvent être linéaires ou ramifiés. Il est préférable toutefois que les ramifications soient, soit loin de la fonction carboxylique, soit peu nombreuses et portées par des carbones différents. Les acides carboxyliques utilisables pour la présente invention peuvent être des acides aryliques, aliphatiques ou arylaliphatiques. Ils peuvent porter d'autres fonctions à condition que ces fonctions soient stables dans les milieux ou l'on désire utiliser les composés de cérium selon la présente invention.

Pour que le sol reste utilisable au température basse, en dessous de l'ambiante, voire en dessous de zéro degré centigrade, il est préférable que le point de fusion de l'acide, ou du mélange d'acide soit au plus égal à 50°C avantageusement à l'ambiante, de préférence à zéro degré centigrade.

Ainsi, on peut aisément utiliser des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée porte des fonctions cétoniques comme les acides pyruviques substitués en alpha de la fonction cétone. Cela peut être également des acides alpha-halogéno carboxyliques ou des acides alpha-hydroxycarboxyliques.

La chaîne rattachée au groupe carboxylique peut porter des insaturations.

Toutefois en général on tend à éviter de trop nombreuses doubles liaisons car le cérium catalyse la réticulation des doubles liaisons. La chaîne peut être interrompue par des fonctions éther ou ester à condition de ne pas trop altérer la lipophilicité de la chaîne porteuse du groupe carboxylique.

Ainsi on peut mettre en oeuvre des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. On peut les utiliser seuls ou en mélange entre eux.

A titre d'exemples paradigmatiques, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de coco, de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphthénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide palmityl-sulfonique et l'acide palmityl-phosphonique. D'une manière préférentielle, on utilise l'acide oléique ou les acides alcoylarylsulfoniques.

La quantité d'acide organique amphiphile mise en oeuvre exprimée en nombre de moles d'acide par mole d'oxyde (lato sensu) peut varier dans de larges limites entre 1/10 et 1 mole par mole de bioxyde de cérium. La borne supérieure ne présente pas de caractère critique mais il n'est pas nécessaire de mettre en jeu davantage d'acide. D'une

manière préférentielle, l'acide organique est mis en oeuvre à raison de 1/5 à 4/5 mole par mole de bioxyde de cérium.

Dans la phase organique, la proportion entre le solvant organique et l'acide organique n'est pas critique. Le rapport pondéral entre le solvant organique et l'acide organique est choisi, de préférence, entre 0,3 et 2,0.

L'ordre d'introduction des différents réactifs est indifférent. On peut effectuer le mélange simultané de la ou des dispersions aqueuses colloïdales, de l'acide organique, du solvant organique et éventuellement de l'agent promoteur. On peut également faire le prémélange de l'acide organique, du solvant organique et éventuellement de l'agent promoteur qui constituent la phase organique.

La température du milieu réactionnel est choisie préférentiellement dans un intervalle allant de 60°C à 150°C.

Dans certains cas, en raison de la volatilité du solvant organique il y a lieu de condenser ses vapeurs par refroidissement à une température inférieure à son point d'ébullition.

Avantageusement, on travaille à une température comprise entre 60 et 120°C, de préférence entre 90 et 110°C.

On maintient le mélange réactionnel sous agitation pendant toute la durée du chauffage qui peut être de moins d'une heure à une journée environ, de préférence entre 2 heures et une demi-journée.

Au bout du temps de chauffage précité, on arrête le chauffage. On note la présence de deux phases : une phase organique contenant en dispersion, le complexe oxyde métallique - acide organique et une phase aqueuse résiduelle.

On sépare ensuite la phase organique et la phase aqueuse selon les techniques classiques de séparation : décantation, centrifugation, etc...

Conformément à la présente invention, on obtient des dispersions organiques colloïdales d'oxyde(s) métallique(s) dont la taille des colloïdes peut être très variable et peut être contrôlée en jouant sur certains paramètres notamment le diamètre des dispersions aqueuses colloïdales de départ laquelle dépend du respect des conditions de thermohydrolyse.

Pour certaines applications il est possible d'utiliser le mélange réactionnel tel quel mais parfois il est souhaitable d'éliminer l'eau qui peut représenter de 1 à 3 % en poids de la phase organique. A cet effet, on met en oeuvre les moyens bien connus par l'homme de l'art, par exemple passage sur agent de dessiccation (y compris un filtre à membrane hydrophobe) ou l'adjonction d'un tiers solvant inerte par rapport au composé de M^{n+} , ayant un point d'ébullition, de préférence, inférieur à 100°C et formant un azéotrope avec l'eau puis distillation de l'azéotrope obtenu. A titre de tiers solvants convenant à l'invention, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques, tels que l'hexane,

l'heptane, les hydrocarbures cycloaliphatiques : aromatiques, ou les alcools tels que par exemple, éthanol, éthylène glycol, diéthylène glycol etc...

Il est préférable, notamment pour les applications comme adjuvant du gazole que la teneur en eau soit au plus égale à 1 %, avantageusement à 1 pour mille, de
5 préférence à 100 ppm.

L'on va maintenant examiner le second terme de l'alternative, à savoir contrainte forte pour les acides amphiphiles, mais plus faibles pour l'essentiel des particules.

Il convient de rappeler que les meilleures performances des sols sont obtenues lorsque un système de contraintes est complété au moins partiellement par diverses
10 contraintes de l'autre système. Certaines des contraintes sont communes, aussi les descriptions détaillées dans la première partie ne sont reprises que succinctement dans cette deuxième partie. les sols répondant aux deux types de contraintes sont les meilleurs.

Le domaine préféré est de 15 à 25 atomes de carbone pour les acides dudit
15 système amphiphile.

Lorsque le système est un mélange d'acides le nombre de carbone peut être fractionnaire puisqu'il s'agit alors d'une moyenne et les contraintes sur la moyennes sont avantageusement les même que celles ci-dessus pour l'un des, ou le, constituant(s) dudit système amphiphile. La contrainte minimale est que la moyenne des atomes de
20 carbone des acides dudit système amphiphile soit au moins égale à 10 atomes de carbone. Plus spécifiquement la moyenne des atomes de carbone des acides dudit système amphiphile est avantageusement de 11 à 25, de préférence de 15 à 25.

Pour obtenir de meilleurs résultats, surtout quand la longueur de chaîne est faible (inférieure à 14 atomes de carbone), lorsque la ramification est unique et surtout
25 lorsqu'elle est située en position gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide, il est très souhaitable que cette ramification soit d'au moins deux atomes de carbone, avantageusement trois.

Pour expliciter la nomenclatures des positions on trouvera ci-après les exemples du phosphate acide de di éthyl-2hexyles et de l'acide éthyl-2 octanoïque

30

position	alpha	bêta	gamma	delta	
(fonction H)	- (atome)	- (atome)	- (atome)	- (atome)	- (atome)
HO	-P(C ₈ H ₁₇)	-O	-CH ₂	-CH(C ₂ H ₅)	-CH ₂ (C ₃ H ₇)
HO	-CO	-CH(C ₂ H ₅)	-CH ₂	CH ₂	CH ₂ (C ₃ H ₇)

On préfère que la partie linéaire la plus longue soit d'au moins 6, de préférence 8 carbones.

Il est avantageux que le pKa d'au moins un des acides soit au plus égal à 5, de préférence à 4,5.

Il est également avantageux que la ou les chaîne(s) latérale(s) des acides ramifiés comporte au moins deux atomes, de préférence trois atomes de carbone.

- 5 Il est préférable, notamment lorsque les acides sont des acides carboxyliques, que le système d'acide amphiphile soit un mélange d'acides.

Dans ce cas les conditions sur la ramification doivent jouer sur au moins la moitié, avantageusement le deux tiers, de préférence les quatre cinquièmes en mole des acides constitutifs dudit système d'acide(s) amphiphile.

- 10 Parmi les acides donnant de très bons résultats, on peut citer les acides contenant du phosphore, comme les acides phosphoriques, notamment les diesters de l'acide phosphorique, les acides phosphoniques, et leurs mono esters, et les acides phosphiniques.

- 15 Parmi les acides carboxyliques donnant de bons résultats, il convient de citer les acides constitutifs du mélange d'acides connu sous le nom d'acide isostéarique. Le système d'acide est avantageusement l'acide isostéarique lui-même.

Le point de fusion commençante du système d'acide(s) amphiphile(s) est avantageusement inférieur à 50°C, plus avantageusement inférieur ou égal à 20°C, de préférence au plus égal à 0°C.

- 20 Pour une bonne stabilité et pour une bon extraction il est souhaitable que le rapport molaire entre l'extractant et le métal tétravalent, de préférence le cérium, soit compris entre 0,1 et 0,6, de préférence entre 0,2 et 0,4. Ce rapport croît quand la taille des particules décroît.

- 25 Pour obtenir des sols particulièrement stables, comme il a été montré que la présence de particules grossières nuisait à la stabilité à long terme des sols selon la présente invention, ou même des sols réalisés à partir d'acides plus classiques, il est préférable qu'au plus 5 %, avantageusement au plus 1 %, de préférence au plus 0,5 % en masse des particules d'oxyde de métal tétravalent, soit au plus égal à 0,1 micromètre, avantageusement à 0,05 micromètre, de préférence à 0,02 micromètre.

- 30 Tout diluant conduisant à un sol stable entre dans le cadre de cette invention.

- Les sols selon la présente invention peuvent être utilisés selon de nombreuses mises en oeuvre. Selon la mise en oeuvre désirée, il convient de choisir un compromis en tenant compte des données techniques ci-après ; pour la synthèse et la stabilité il est souhaitable d'éviter les hydrocarbures très apolaires, comme par exemple les
- 35 hydrocarbures aliphatiques non cycliques. Les diluants, tels les ester ou éthers, présentant une fonction polaires donnent de bons résultats, mais pour certains usages peuvent être à éviter dans la mesure du possible. Le mélange de diluants peut apporter

une solution en compensant la non polarité de certains diluants par l'adjonction de composés polaires, en général des solvants.

Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, le sol est utilisé pour former un sol dilué dans un gazole. le sol initial est en général très concentré, ce qui limite la latitude de l'homme de métier. Par ailleurs pour des raisons de compatibilité avec le gazole, et ses nombreux additifs, les diluants sont alors de préférence peu polaires. Comme éléments constitutifs d'un diluant, les composés aromatiques ou aliphatiques sont préférables aux composés présentant une fonction polaire, tel que par exemple les fonctions ester ou éther.

Il est préférable que les diluants aient un indice de Kauri Butanol (mesuré selon la norme ASTM D II 33) inférieur à 105, avantageusement inférieur à 90.

Pour l'utilisation en tant qu'additif embarqué il est préférable que le point de fusion des diluants, ou mélanges de diluants, soient bas et répondent aux contraintes de point de fusion décrites dans le présent titre à propos du système d'acide amphiphile.

Il est également préférable que ces diluants présentent une solubilité dans l'eau très faible, de préférence inférieure à 5 % en masse, de préférence au plus à 1 %, plus préférentiellement au plus égale à 0,5 % en masse.

De manière symétrique, il est également préférable que l'eau soit soluble à au plus 5 %, de préférence au plus à 1 %, plus préférentiellement au plus à 0,5 % dans le diluant.

Parmi les diluants préférés, il en vient de citer les composés hydrocarbonés aromatiques et leurs mélanges, ainsi que les composés aliphatiques et leurs mélanges contenant moins de 50 %, de préférence 25 % ou plus préférentiellement 1 % de composés aromatiques.

Les oxydes de métal tétravalent peuvent contenir des proportions relativement réduites de métaux présentant d'autres valences. En général, la proportion d'éléments d'addition, ou d'impuretés, contenue dans les particules de métal tétravalent, ne dépasse 10 % en masse, plus généralement 5 % en masse.

La teneur en métal tétravalent du sol selon l'invention est avantageusement au plus égale 2/3 en masse de préférence entre 30 et 40 % (masse). Pour l'utilisation en additif pour diesel embarqué, il est préférable que la teneur ne descendent pas en dessous de 1/6 de préférence de 1/5.

Les sols organiques, selon la présente invention, sont en général préparés de manière connue par chauffage d'un sol aqueux contenant le dit oxyde de métal tétravalent, en présence dudit diluant et dudit système acide amphiphile.

Selon une des caractéristiques particulièrement avantageuses de l'invention il convient de veiller à ce que il n'y ait aucune particule trop grossière dans le sol aqueux et donc dans le sol final.

L'élimination des particules de tailles les plus grossières peut se faire par toute technique permettant d'éliminer sélectivement les particules les plus grossières. Cette élimination peut se pratiquer sur le sol aqueux, sur le sol organique ou sur les deux.

5 Toutefois on préfère qu'il y ait au moins une séparation sur le sol aqueux. La technique préférée est la centrifugation.

Une centrifugation du sol aqueux correspondant à 1000 à 10 000 G pendant une heure donne en général de bons résultats. On peut toutefois aller jusqu'à des centrifugations correspondant à 50 000 G, la limite n'est qu'une limite d'ordre technologique.

10 Il est à noter que la centrifugation préalable à l'étape de constitution du sol organique, souvent appelée étape d'extraction, favorise cette dernière.

Les sols aqueux sont avantageusement réalisés par hydrolyse, de préférence par thermohydrolyse. Parmi les techniques utilisables pour la présente invention, on peut citer les techniques divulguées dans la demande de brevet européen publiée sous le
15 numéro 97563 au nom de la demanderesse. On peut également citer la demande de brevet européen publiée sous le numéro 206907.

Lesdits sols obtenus selon l'invention présentent une concentration en composé de cérium IV qui peut être très élevée puisqu'elle peut aller jusqu'à 3,5 M à 4 M de CeO_2 .

20 On constate que le rendement d'extraction du cérium dans la phase organique est très bon puisqu'il peut atteindre 90 à 95 %.

Par diffusion quasi élastique de la lumière, on met en évidence la présence de colloïdes ayant un diamètre hydrodynamique variable avec les conditions de préparation et inférieure à 100 Å (c'est à dire à la mite de détection des appareils actuels).

25 Les sols organiques ainsi élaborés présentent une excellente stabilité. On n'observe pas de décantation au bout de plusieurs mois.

Selon une des caractéristiques préférées de la présente invention, le sol est tel que, ajusté à une concentration en cérium métal contenu de 30 %, la viscosité du sol à 25 °C est au plus égale à 20 mPa.S, avantageusement à 15 mPa.S, de préférence à
30 10 mPa.S.

Il est également préférable que les contre anions de la solution de cérium source du sol, ne soient plus présents dans les divers sols selon la présente invention qu'à une teneur au plus égale à 0,1 ; avantageusement à 0,05, de préférence à 0,03 équivalents par 100 grammes de bioxyde de cérium. cette contrainte est surtout valable pour la
35 couche superficielle des cristallites, couche d'épaisseur pentaatomique. cette viscosité peut-être mesurée par "low shear" de marque Contraves en faisant varier le gradient de vitesse de 0,01 à 1.

Les sols organiques ainsi obtenus peuvent être dilués pour obtenir des concentrations de 10 à 500 de préférence de 50 à 200 ppm. Le diluant est avantageusement un carburant pour moteur à combustion interne de préférence diesel ; l'invention vise donc aussi des sols dont la phase organique est essentiellement constituée de gazole et de ses additifs.

L'invention concerne également l'utilisation des sols organiques préparés selon l'invention comme siccateurs dans l'industrie des peintures et vernis en vue d'accélérer le séchage des huiles insaturées et comme adjuvants de combustion dans les combustibles ou carburants liquides des générateurs énergétiques tels que moteurs à explosion, brûleurs à mazout ou propulseurs à réaction. Les sols selon l'invention peuvent également être utilisés en cosmétique.

EXEMPLES

Réactifs :

Sauf s'il en est disposé autrement les réactifs utilisés dans les exemples sont :

- un nitrate cérique préneutralisé à $r = + 0,5$ (cf. brevet européen au nom de la demanderesse publié sous le n°153227)
- un agent extractant de l'acide oléique, qui peut être remplacé sans modification par de l'oléine (70 % acide oléique + 30 % acide linoléique)
- un solvant, le SOLVESSO 150, qui n'est pas spécifique et peut être remplacé par de l'ISOPAR L, de l'hexane ou même du gasoil.

Mode opératoire général :

Le mode opératoire des exemples est le suivant :

- la première étape consiste en la synthèse du précurseur qui est un sol aqueux de colloïdes de CeO_2 dont la taille (MET) est comprise entre 3 et 5 nm.

La solution de nitrate cérique à $r = + 0,5$ est placée dans un autoclave recouvert de tantale. La concentration de la solution utilisée est de 80 g/l exprimée en CeO_2 .

L'autoclavage est réalisé à 160°C pendant 4 heures, avec une montée en température en 1 heure. L'agitation est maintenue pendant toute l'opération.

A l'issue de l'autoclavage, le produit est décanté puis séparé (filtré et essoré) des eaux mères. Il est ensuite redispersé dans l'eau, ce qui permet d'obtenir un sol aqueux stable. La concentration de ce sol est de 150 g/l.

Exemple :

Réactifs :

- 5 - un nitrate cérique préneutralisé à $r = + 0,5$ et à une concentration de 80g/l en cérium.
 - un agent extractant de l'acide oléique,

Première étape :

- La solution de nitrate cérique à $r = +0,5$ est placée dans un autoclave recouvert de tantale. La concentration de la solution utilisée est de 80 g/l exprimée en CeO_2 .
10 L'autoclavage est réalisé à 160°C pendant 4 heures, avec une montée en température en 1 heure.
 L'agitation est maintenue pendant toute l'opération.
 La solution obtenue est filtrée sur fritté n° 4.
 Le produit est ensuite redispersé dans l'eau, ce qui permet d'obtenir un sol aqueux
15 stable. La concentration de ce sol est de 150 g/l.

La seconde étape de la préparation est le transfert des colloïdes de la phase aqueuse à la phase organique.

- Dans un ballon, on place une quantité dosée de sol aqueux de CeO_2 , à laquelle on ajoute le mélange organique qui est tel que le rapport molaire acide oléique/cérium
20 soit de 0.3 et le rapport SOLVESSO 150/acide oléique soit de 3.75.

 Dans l'exemple considéré, ceci conduit à utiliser :

- 24.8 g de CeO_2 (soit 0,165 l de sol à 150 g/l),
 - 12.2 g d'acide oléique,
 - 45.7 g de SOLVESSO 150.
25 Le mélange est ensuite chauffé à 100°C à reflux pendant environ 10 heures.
 Après refroidissement, la phase organique est séparée de la phase aqueuse puis filtrée sur filtre hydrophobe.

 Le titre exact du sol est ensuite mesuré par calcination (extrait sec après 6 heures à 950°C).

- 30 On obtient ainsi un sol de stabilité mesurée supérieure à 4 mois (durée de l'échantillon), dont la concentration en CeO_2 est de 29,1 %(masse), et dont la taille de colloïdes (mesurée par MET) est comprise entre 3 et 5nm.

EXEMPLE 2

- 35 Mélange d'un sol organique de cérium et d'un sel de strontium selon l'invention

 On prépare un sel de strontium de l'anhydride succinique de poly isobutylène de poids moléculaire 420 Sr-PIBSA 420, tel que décrit dans les exemples 13 et 14 du brevet WO 96/34074 de la Société OCTEL.

On procède ensuite à un mélange du sol organique de cérium décrit à l'exemple 1 avec le sel Sr-PIBSA 420 dans les proportions suivantes : 90% molaire de cérium et 10% molaire de Sr.

5 **EXEMPLE 3**

Mélange d'un sol organique de cérium et d'un sel de strontium selon l'invention

On procède comme à l'exemple 2 en mettant en oeuvre le sol organique de cérium et le sel à Sr-PI BSA 420 dans les proportions suivantes : 75% molaire de cérium et 25% molaire de Sr.

10 **Performances : mesure de la température d'inflammation des suies**

On procède de la manière suivante :

Un noir de carbone dont on sait qu'il peut être produit de manière reproductible (réf. ELFTTEX 125 n° 137 de chez CABOT) a été sélectionné pour ces propriétés en terme de taille de particule et de surface spécifique. Celles-ci respectivement de 60 nm et 30 m²/g sont du même ordre de grandeur que les particules carbonées émises en sortie d'un échappement de moteur diesel. Ce noir de carbone est imprégné par de l'additif de manière à obtenir une teneur finale de 15% en poids (équivalent métal. (Ce + Sr). Cette teneur est représentative de ce qui peut être obtenu dans les particules émises à l'échappement d'un moteur diesel, lors de la mise en oeuvre d'un additif dans du gazole. L'imprégnation est réalisée de la même manière que l'on prépare les catalyseurs supportés par la technique dite d'imprégnation à sec. Du noir de carbone et la quantité voulue d'additif sont intimement mélangés dans un récipient en verre jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Ensuite, l'ensemble est séché une nuit à 95°C. Le suivi en Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) de la combustion dans l'air de ce noir de carbone imprégné permet de mettre en évidence le plus ou moins grand effet catalytique ainsi généré par la présence de l'additif. L'additif sera considéré comme d'autant plus actif que la température correspondante de début de combustion du carbone durant l'ATG sera basse. Un essai réalisé avec le noir de carbone non imprégné d'additif sert de référence. L'ATG est réalisée avec une charge de 20 à 25 mg de noir de carbone, dans un débit d'air de 3,5 Nl/h et avec une programmation de température entre la température ambiante et 900°C à raison de 10°C/mn.

Pour les mélanges préparés selon les exemples 1 à 3, les températures d'inflammation sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Résultats par ATG :

Additifs	T inflammation (°C)
sans	580
Ce (exemple 1)	305
Ce -Sr (exemple 2)	230
Ce-Sr (exemple 3)	210

5

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que la température d'inflammation des suies est abaissée de façon significative lorsque les particules de carbone sont imprégnées par un additif constitué par le mélange d'un sol organique de cérium et d'un sel de strontium.

10

REVENDICATIONS

1. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - un sol organique de particules d'oxyde de métal tétravalent,
 - un composé organique d'un alcalin et/ou d'un alcalino terreux.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal tétravalent est le cérium.

10

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'alcalino terreux est le strontium ou le calcium et l'alcalin le sodium ou le potassium.

15

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sol comporte :

- des particules d'oxyde de métal tétravalent,
- un système acide amphiphile,
- un diluant.

20

et en ce que lesdites particules ont un d_{90} au plus égal à 200 nanomètres et le sol présente au moins une des caractéristiques suivantes :

25

- lesdites particules d'oxyde de métal tétravalent sont sous forme d'agglomérats de cristallites, avantageusement de bioxyde de cérium, cristallites dont le d_{90} , avantageusement le d_{90} , mesuré par comptage photométrique (microscopie électronique par transmission à haute résolution) est au plus égal à 5 nanomètres, quatre-vingt-dix pour cent (en masse) des agglomérats comportant de 1 à 5, de préférence 1 à 3 cristallites,

30

- ledit système d'acide amphiphile comporte au moins un acide de 10 à 50 atomes de carbone, présentant au moins une ramification en alpha, bêta, gamma ou delta de l'atome porteur de l'hydrogène acide.

35

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le diluant est essentiellement constitué de gazole et de ses additifs.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion atomique métal tétravalent/ alcalin et/ou alcalino-terreux et métal tétravalent est d'au moins 50%, plus particulièrement d'au moins 70%.
- 5 7. Carburant pour moteur à combustion interne, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par mélange à un carburant usuel d'une composition selon l'une des revendications précédentes
- 10 8. Utilisation des compositions selon les revendications 1 à 6 comme adjuvant des gazole pour moteur diesel.
- 15 9. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on mélange un composé organique d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux avec le sol organique.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2768155

N° d'enregistrement
national

FA 548070
FR 9711388

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP 0 671 205 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 13 septembre 1995 * page 1 *	1-9
Y	GB 2 248 068 A (EXXON) 25 mars 1992 * page 4, ligne 1 - ligne 8 * * page 12 - page 13 *	1-9
A	EP 0 426 978 A (SAT CHEMIE) 15 mai 1991 * page 3, ligne 46 - ligne 51 *	1-9
D,A	WO 96 34074 A (THE ASSOCIATED OCTEL COMP. LTD.) 31 octobre 1996 * le document en entier *	1,3,7-9
A	WO 96 09463 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 28 mars 1996 * le document en entier *	1-9
A	WO 87 01126 A (THE LUBRIZOL CORP.) 26 février 1987 * revendications 65,71 *	1-9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 juin 1998		De La Morinerie, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C17)